

PCT/KR 2004/001092

RO/KR 16.06.2004

REC'D 28 JUN 2004

PCT



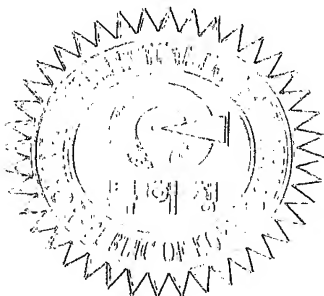
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0086244
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 12월 01일
Date of Application DEC 01, 2003

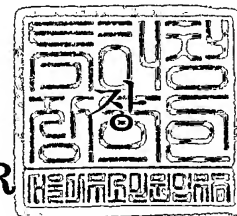
출원인 : 학교법인 서강대학교
Applicant(s) SOGANG UNIVERSITY CORPORATION



2004 년 06 월 11 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.12.12
【제출인】	
【명칭】	학교법인 서강대학교
【출원인코드】	2-1995-276865-1
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	2001-057823-2
【대리인】	
【성명】	백남훈
【대리인코드】	9-1998-000256-5
【포괄위임등록번호】	2003-085764-7
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0086244
【출원일자】	2003.12.01
【심사청구일자】	2003.12.01
【발명의 명칭】	구리배선용 초저유전 절연막
【제출원인】	
【발송번호】	1-5-2003-0077102-20
【발송일자】	2003.12.09
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	대리인
【보정방법】	정정
【보정내용】	
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	2001-057823-2

【대리인】

【성명】

백남훈

【대리인코드】

9-1998-000256-5

【포괄위임등록번호】

2003-085764-7

【취지】

특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규
정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인

허상훈 (인) 대리인

백남훈 (인)

【수수료】

【보정료】

11,000 원

【기타 수수료】

0 원

【합계】

11,000 원

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.12.01
【발명의 명칭】	구리배선용 초저유전 절연막
【발명의 영문명칭】	Ultra-low Dielectrics for Copper Interconnect
【출원인】	
【명칭】	학교법인 서강대학교
【출원인코드】	2-1995-276865-1
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	2001-057823-2
【대리인】	
【성명】	백남훈
【대리인코드】	9-1998-000256-5
【포괄위임등록번호】	2001-057823-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이희우
【성명의 영문표기】	RHEE, Hee-Woo
【주민등록번호】	550426-1109112
【우편번호】	137-040
【주소】	서울시 서초구 반포본동 반포아파트 61동 502호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤도영
【성명의 영문표기】	Yoon, Do Young
【주민등록번호】	470122-5100178
【우편번호】	151-057
【주소】	서울시 관악구 봉천7동 팍컬티 하우스 936-208
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 차국헌
【성명의 영문표기】 Char , Kook Heon
【주민등록번호】 580717-1001611
【우편번호】 137-806
【주소】 서울특별시 서초구 반포4동 104-6 반포현대빌라 A동 304호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이진규
【성명의 영문표기】 Lee, Jin-Kyu
【주민등록번호】 630107-1030821
【우편번호】 151-770
【주소】 서울시 관악구 봉천5동 관악드림타운 143-902
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 문봉진
【성명의 영문표기】 Moon, Bongjin
【주민등록번호】 680817-1932320
【우편번호】 412-220
【주소】 경기도 고양시 덕양구 행신동 무원마을 신우아파트 704동 1408호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 민성규
【성명의 영문표기】 Min, Sung-Kyu
【주민등록번호】 720711-1149530
【우편번호】 143-210
【주소】 서울시 광진구 광장동 549-1 금탑빌라 303호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박세정
【성명의 영문표기】 Park, Se Jung
【주민등록번호】 750123-1177525

【우편번호】 151-057
【주소】 서울시 관악구 봉천7동 1618-9
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 신재진
【성명의 영문표기】 Shin, Jae-jin
【주민등록번호】 760319-1010716
【우편번호】 139-772
【주소】 서울시 노원구 공릉동 육사아파트 722호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
허상훈 (인) 대리인
백남훈 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 7 항 333,000 원
【합계】 362,000 원
【감면사유】 학교
【감면후 수수료】 181,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 구리배선용 초저유전 절연막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 매트릭스 성분으로서 폴리알킬실세스퀴옥산 전구체 또는 이의 공중합체와 기공형성용 템플레이트로서 아세틸사이클로텍스트린 나노입자가 용해되어 있는 유기용액으로 코팅한 후에 졸-겔 반응 및 고온에서의 열처리를 수행하여 형성된 다공성 박막으로, 상기 템플레이트로서 아세틸사이클로텍스트린의 선택 사용으로 최고 60 부피%까지 많은 양을 포함시킬 수 있고, 그리고 형성된 박막은 실리케이트 매트릭스 내에 5 nm 이하의 매우 작은 나노기공이 균일하게 분포되어 있으며, 유전율이 1.5 정도로 낮으며, 기공간의 상호연결성(interconnectivity)이 매우 우수한 특성이 있는 구리배선용 초저유전 절연막에 관한 것이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

초저유전 물질, 유기 실리케이트 매트릭스, 아세틸사이클로텍스트린 나노입자, 유전율, 기공크기, 상호연결성(interconnectivity)

【명세서】**【발명의 명칭】**

구리배선용 초저유전 절연막{Ultra-low Dielectrics for Copper Interconnect}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 초저유전 박막과 선행기술의 초저유전 박막에 대한, 공극율 및 유전특성을 비교하여 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<2> 본 발명은 구리배선용 초저유전 절연막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 매트릭스 성분으로서 폴리알킬실세스퀴옥산 전구체 또는 이의 공중합체와 기공형성용 템플레이트로서 아세틸사이클로텍스트린 나노입자가 용해되어 있는 유기용액으로 코팅한 후에 졸-겔 반응 및 고온에서의 열처리를 수행하여 형성된 다공성 박막으로, 상기 템플레이트로서 아세틸사이클로텍스트린의 선택 사용으로 최고 60 부피%까지 많은 양을 포함시킬 수 있고, 그리고 형성된 박막은 실리케이트 매트릭스 내에 5 nm 이하의 매우 작은 나노기공이 균일하게 분포되어 있으며, 유전율이 1.5 정도로 낮으며, 기공간의 상호연결성(interconnectivity)이 매우 우수한 특성이 있는 구리배선용 초저유전 절연막에 관한 것이다.

- <3> 최근 반도체 분야에서의 고집적화 및 고속화가 요구됨에 따라 최소 선폭이 급속하게 줄어들고 있다. 현재 집적도가 높고 성능이 우수한 반도체 소자로 알려져 있는 알루미늄 배선물질과 층간 절연막으로 실리콘 산화막(SiO_2 , $k=4.0$) 또는 불소치환된 실리콘 산화막($k=3.5$)를 사용한 저유전막의 경우, 배선물질의 저항(resistance, R)과 층간 절연막의 정전용량(capacitance, C)의 곱으로 표시되는 RC 딜레이에 의한 신호지연과, 누화(crosstalk)에 의한 잡음 및 전력소모가 아주 심각한 수준에 이르고 있다.
- <4> 이에, 금속 배선의 저항을 줄이기 위해 기존의 알루미늄 배선 대신에 구리 배선으로 대체 사용하고, 절연 재료로서는 보다 유전율이 낮은 초저유전 재료의 개발이 시급히 요구되고 있다.
- <5> 미국 SEMATECH과 같은 연구기관에서는 오랫동안 물성측정 및 소자적용 테스트를 거친 결과, 향후 구리 칩 제조에 사용될 가능성 있는 대표적인 저유전 물질로서는 Applied Materials사의 Black Diamond™가 유전율이 약 2.7의 건식 박막성형(CVD)에 유용하다고 판정하였고, 이 물질을 사용하여 많은 소자를 제작한 바 있다. 또한, 유전율이 약 2.7의 습식 박막성형(spin-on)에는 Dow Chemical사의 SiLK 유기 고분자가 가장 유력한 것으로 알려져 있다. 그러나, 유전율이 2.2 이하의 차세대 저유전 물질은 아직까지도 어떤 물질이 구리 칩 제조에 사용될 수 있다고 확실히 결론지을 수 없다.
- <6> 이와 관련하여, 저유전 물질의 유전율을 낮추는 방법의 하나로서, 열적으로 불안정한 유기물질을 층간 절연물질인 무기 매트릭스와 혼합한 다음 졸-겔 반응을 거쳐 매트릭스의 경화를 유도하여 유기-무기 나노하이브리드를 제조한 후, 고온에서의 열처리를 통하여 유전율이 1.0인 공기를 저유전 박막 내에 도입하려는 시도가 활발히 진행되고 있다 [C.V. Nguyen, K.R. Carter, C.J. Hawker, R.D. Miller, H.W. Rhee and D.Y. Yoon,

Chem. Mater., 11, 3080 (1999)]. 이때, 기공의 크기가 작고 그 분포도가 균일한 초저유전 물질을 제조하기 위해서는 무엇보다도 무기 매트릭스와 유기 포라젠 물질과의 열역학적인 상호작용이 우수해야 된다고 알려져 있다. 이에, 최근에는 저유전 무기 매트릭스와 상용성이 우수한 기공형성수지 개발에 전 세계적인 관심이 집중되고 있다. 기존에 사용했던 포라젠 으로서는 하이퍼브랜치드 폴리에스터 [C. Nguyen, C.J. Hawker, R.D. Miller and J.L. Hedrick, *Macromolecules*, 33, 4281 (2000)], 에틸렌-프로필렌-에틸렌 트리 블록 공중합체 (tetronics™) [S. Yang, P.A. Mirau, E.K. Lin, H.J. Lee and D.W. Gidley, *Chem. Mater.*, 13, 2762 (2001)], 폴리메틸메타아크릴레이트-*N,N*-다이에틸아미노에틸 메타아크릴레이트 공중합체 [Q.R. Huang, W. Volksen, E. Huang, M. Toney and R.D. Miller, *Chem. Mater.*, 14(9), 3676 (2002)] 등이 있으며, 상기 물질들을 이용하여 2.0 이하의 유전율을 갖는 나노기공 초저유전 물질을 제조하였다고 보고된 바도 있다.

<7> 그러나, 상기 포라젠을 이용한 초저유전 물질을 제조함에 있어, 포라젠의 함량이 적은 경우에 있어서는 무기 매트릭스와의 상용성이 우수하여 기공의 크기가 작고 그 분포도가 매우 균일한 반면, 상기 포라젠의 함량이 증가할수록 무기 매트릭스와의 상용성 감소로 인한 포라젠 도메인끼리의 뭉침현상이 일어나게 되어 기공의 크기 및 분포도가 증가하게 된다. 그러나, 포라젠이 일정 함량 이상으로 함유되었을 때 저유전 박막 내에 열린 기공구조가 형성되기 때문에, 박막의 기계적 강도 및 공정 신뢰성 측면에 있어서도 포라젠의 함량 제한은 심각한 문제를 야기한다.

<8> 최근에는 기계적 및 유전특성이 우수하고 기공의 크기가 작으며 동시에 닫힌 기공구조를 갖는 초저유전 박막을 제조하기 위해서, 유기 나노입자를 템플레이트로 사용하려는 시도가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 이와 관련하여, 최근 IBM에서는 분자량 조절이 가능한

ATRP(atom transfer radical polymerization) 방법을 이용하여 가교결합을 할 수 있는 관능기를 갖는 유기물질 전구체 예를 들면, 폴리 ϵ -카프로락톤-co-아크릴로일옥시카프로락톤을 제조한 다음, 매우 낮은 농도($M \approx 10^{-5}$)의 용액상태에서 라디칼 개시제를 첨가하고 온도를 증가시키게 되면 분자 내에서의 가교반응이 진행되어 나노크기를 갖는 유기입자를 제조하였다고 발표하였다 [D. Mecerreyes, V. Lee, C.J. Hawker and R.D. Miller, *Adv. Mater.*, 13(3), 204 (2001)]. 또한, 상기 나노입자를 폴리메틸실세스퀴옥산 매트릭스와 혼합한 다음, 졸-겔 반응 및 고온에서의 열처리를 통하여 매트릭스 내에 생성된 기공의 크기가 혼합 전 벌크상태의 것과 거의 유사하였다고 보고하였다. 이는 기존의 포라젠 물질을 이용하여 제조한 저유전 박막과는 달리, 상용성이 우수한 나노입자를 템플레이트로 사용할 경우 졸-겔 반응 과정에서의 나노입자끼리 뭉치는 현상이 거의 발생하지 않으며, 또한 생성된 기공이 서로 닫힌 상태로 존재한다는 것을 의미한다. 그러나, 상기 물질은 유기 전구체의 분자량을 통하여 입자크기를 조절해야 하며 희박용액 상태에서 가교반응을 진행하기 때문에 실제로 얻는 수득률이 매우 낮다는 단점이 있다.

- <9> 따라서, 이러한 문제점을 보완하기 위해서 최근에는 나노크기를 갖는 유기입자 자체를 템플레이트로 사용하는 연구가 진행되고 있으며, 그 대표적인 물질 중의 하나로서는 3차원 원통형 구조를 갖는 사이클로텍스트린을 들 수 있다. 상기 물질은 입자자체의 크기가 약 1.4 ~ 1.7 nm 정도로 매우 작고 다양한 관능기를 사이클로텍스트린 말단에 도입할 수 있기 때문에 매트릭스와의 상용성 조절 측면에서 매우 유리하다고 할 수 있다. 실제로 삼성종합기술원에서는 헵타키스[(2,3,6-트리-

α -메틸)- β -사이클로텍스트린]을 사이클릭실세스퀴옥산(CSSQ) 매트릭스와 혼합하여 제조한 저 유전막은, 사이클로텍스트린의 함량이 약 40% 정도까지 기공의 크기가 벌크 상태의 것과 거의 유사하며, 또한 닫힌 기공구조를 갖는다고 보고하였다 [J.H. Yim, Y.Y. Lyu, H.D. Jeong, S.K. Mah, J.G. Park and D.W. Gidley, *Adv. Funct. Mater.*, 13(5) (2003), 한국특허공개 제 2002-75720호]. 그러나 이러한 우수한 기공특성에도 불구하고 나노기공을 함유한 CSSQ 매트릭스는 이론적인 값보다 매우 높은 유전율을 나타내었다. 따라서 우수한 기계적 특성, 닫힌 기공구조 및 낮은 유전율을 동시에 만족하는 초저유전 물질을 제조하기 위해서는 무엇보다도 우수한 유전특성을 나타낼 수 있는 유기 나노입자의 개발이 절실하다고 할 수 있겠다.

<10> 한편, 스핀-온 타입의 대표적인 실리케이트 저유전 매트릭스 중의 하나인 폴리메틸실세스퀴옥산은 $(\text{CH}_3\text{-SiO}_{1.5})_n$ 의 구조식을 갖으며, 유전율이 낮고($k=2.7$), 수분 및 열 안정성 등이 우수하여 층간 절연막 재료로서 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나, 화학적 기계적 평탄화 작업(chemical mechanical planarization, CMP)과 같은 격렬한 반도체 공정에 노출된 경우에는 낮은 기계적 강도로 인하여 박막이 쉽게 깨지게 되는 단점이 있다. 또한 유전율을 더욱 낮추려는 목적으로, 폴리메틸실세스퀴옥산 매트릭스 내에 많은 양의 기공을 도입하는 경우에는 더욱 더 많은 문제점이 발생하게 된다. 이에, 본 발명자들은 폴리메틸실세스퀴옥산의 중합 모노머인 알킬트리알콕시실란에 α, ω -비스트리알콕시실릴화합물을 공중합 단량체로 첨가하여 기계적 물성이 우수하고 포라젠과의 상용성이 우수한 폴리알킬실세스퀴옥산 공중합체를 제조한 바 있다 [한국특허공개 제2002-38540호].

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <11> 이에, 본 발명의 발명자들은 종래 초저유전 절연막이 가지는 문제점을 극복하기 위하여 연구를 수행한 결과, 폴리알킬실세스퀴옥산 전구체 또는 이의 공중합체를 매트릭스로 사용하면 아세틸사이클로텍스트린 나노입자를 기공형성용 템플레이트로 사용하게 되면, 두 성분간의 우수한 상용성으로 인하여 60 부피% 정도의 과량의 템플레이트가 함유될 수 있었고, 그리고 제조된 박막은 공극율 및 유전특성이 매우 우수하고 기공의 크기가 작고 기공의 상호연결성이 우수한 구리배선용 층간 절연막으로서 유용하다는 것을 알게됨으로써 완성하게 되었다.
- <12> 따라서, 본 발명은 구리배선용 층간 절연막으로 유용한 초저유전막을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <13> 본 발명은 유기 또는 무기 매트릭스와 시클로텍스트린계 기공형성용 템플레이트를 사용하여 제조된 초저유전 절연막에 있어서,
- <14> 상기 매트릭스로서 폴리알킬실세스퀴옥산 전구체 또는 이의 공중합체 40 ~ 70 부피%와, 상기 템플레이트로서 아세틸사이클로텍스트린 나노입자 30 ~ 60 부피%가 유기용매에 용해되어 있는 유기-무기 혼합용액을 코팅하여 박막을 제조한 다음, 졸-겔 반응 및 열처리하여 제조되어진 구리배선용 초저유전 절연막을 그 특징으로 한다.
- <15> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <16> 본 발명은 구리배선용 초저유전 절연막을 제조함에 있어, 매트릭스로서 폴리알킬실세스퀴옥산 전구체 또는 이의 공중합체를 선택 사용하고, 기공형성용 템플레이트로서 아세틸사이클

로텍스트린 나노입자를 선택 사용하여 제조된 박막으로, 최대 공극율이 60%이고, 최소 유전율이 1.5인 초저유전 절연막에 관한 것이다. 즉, 본 발명은 폴리알킬실세스퀴옥산 전구체 또는 이의 공중합체를 매트릭스로 하는 절연막을 제조함에 있어 기공형성용 템플레이트로서 아세틸사이클로텍스트린 나노입자를 선택 사용한다 기술구성상의 특징이 있는 바, 이로써 종래 템플레이트를 최고 40 부피% 미만 함유될 수 있었던 것을 60 부피%까지 그 함량을 증가시킬 수 있어 최대 공극율을 크게 향상시켰음은 물론 유전특성도 우수한 초저유전 절연막을 제조할 수 있었던 것이다.

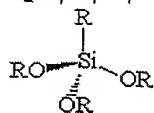
<17> 본 발명에 따른 초저유전 절연막에 대해 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

<18> 본 발명에서는 매트릭스 성분으로서, 폴리알킬실세스퀴옥산 전구체 또는 이의 공중합체를 사용하는 바, 상기 매트릭스 성분은 기공형성용 템플레이트로 선택 사용하게 되는 아세틸사이클로텍스트린과의 상용성이 탁월하다.

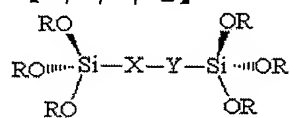
<19> 매트릭스로 사용되는 폴리알킬실세스퀴옥산 공중합체는 알킬트리알콕시실란과 α, ω -비스트리알콕시실릴알칸의 공중합체, 예를 들면 메틸트리메톡시실란과 α, ω -비스트리메톡시실릴에탄 공중합체 또는 메틸트리메톡시실란과 α, ω -비스트리에톡시실릴에탄 공중합체가 포함된다. 특히 매트릭스 성분으로서, 본 발명자들이 처음 제조하여 특허출원한 바 있는 폴리알킬실세스퀴옥산 공중합체[한국특허공개 제2002-38540호]를 사용하였을 때, 공극율 및 유전율이 보다 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

<20> 본 발명자들에 의해 제조된 폴리알킬실세스퀴옥산 공중합체는 다음 화학식 1로 표시되는 알킬트리알콕시실란 단량체와 다음 화학식 2로 표시되는 α, ω -비스트리알콕시실릴 단량체를 유기용매/물의 혼합용매 중에서 산 촉매를 사용하여 공중합하여 제조된 것으로, 기계적 물성이 우수하고 템플레이트 특히 아세틸사이클로텍스트린과의 상용성이 우수하다.

<21> 【화학식 1】



<22> 【화학식 2】

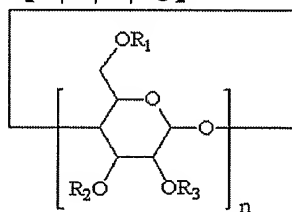


<23> 상기 화학식 1 또는 2에서, 상기 R은 서로 같거나 다른 것으로서 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고, X 및 Y는 서로 같거나 다른 것으로서 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기를 나타낸다.

<24> 또한, 본 발명에서는 기공형성용 템플레이트로서 아세틸사이클로덱스트린 나노입자를 선택 사용한다. 본 발명의 선행기술로서 한국특허공개 제2002-75720호에서는 사이클로덱스트린 유도체가 공지되어 있기는 하지만, 이 발명에서는 아세틸사이클로덱스트린을 템플레이트로서 구체적으로 사용한 예는 없고, 다만 헵타키스(2,3,6-트리-O-메틸)-β-사이클로덱스트린(HTM-β-CD)을 사용한 실시예만이 기재되어 있고, HTM-β-CD는 최고 40 중량% 함유시키고 있다. 이에 반하여, 본 발명에서는 템플레이트로서 아세틸사이클로덱스트린의 선택 사용으로, 최고 60 부피%까지 함유시키는 것도 가능해졌다.

<25> 본 발명이 기공형성용 템플레이트로 사용하는 아세틸사이클로덱스트린은 다음 화학식 3으로 표시될 수 있다.

<26> 【화학식 3】



- <27> 상기 화학식 3에서, n 은 6 내지 8의 정수이고; R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 수소원자 또는 아세틸기이고, R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 하나가 아세틸기이다.
- <28> 상기 화학식 3으로 표시되는 아세틸사이클로텍스트린을 구체적으로 예시하면, 트리아세틸- α -사이클로텍스트린, 트리아세틸- β -사이클로텍스트린, 트리아세틸- γ -사이클로텍스트린, 다이아세틸- α -사이클로텍스트린, 다이아세틸- β -사이클로텍스트린, 다이아세틸- γ -사이클로텍스트린, 모노아세틸- α -사이클로텍스트린, 모노아세틸- β -사이클로텍스트린, 모노아세틸- γ -사이클로텍스트린 등이 포함될 수 있다.
- <29> 본 발명에 따른 초저유전 박막의 제조방법에 대하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- <30> 먼저, 매트릭스 성분으로서 폴리알킬실세스퀴옥산 전구체 또는 이의 공중합체와 템플레이트로서 아세틸사이클로텍스트린을 각각 유기용매에 용해시킨 다음, 서로 혼합하여 유기-무기 혼합용액을 얻는다. 이때, 유기용매로는 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸아크릴아마이드(DMA), 다이메틸설폭사이드(DMSO) 등이 포함될 수 있다.
- <31> 그런 다음, 상기 유기-무기 혼합용액을 기판 위에 몇 방울 떨어뜨린 후, 2000 ~ 4000 rpm에서 20 ~ 70 초 동안 스핀코팅을 하여 박막을 제조한다. 이때, 기판으로는 일반적으로 사용되어온 통상의 것을 사용하며, 바람직하기로는 폴리테트라플루오로에틸렌 실린지 필터($0.2 \mu\text{m}$)로 통과시켜 준비된 실리콘웨이퍼를 사용한다.
- <32> 그런 다음, 이렇게 제조된 박막은 온도를 200 ~ 400 °C까지 증가시켜 잔류용매 제거 및 매트릭스의 실란을 말단기의 축합반응을 진행시킨 후, 350 ~ 500 °C에서 한 시간 동안 유지하여 아세틸사이클로텍스트린 유기물질을 제거함으로써 나노기공을 함유한 초저유전 박막을 제조

하였다. 경화반응 및 유기물질 제거는 질소 분위기 하에서 실시하였으며, 승온 및 하강속도는 각각 3 °C/min로 하였다.

<33> 이상의 제조방법으로 제조된 본 발명의 초저유전 박막은 최대 공극율이 60%이고, 최소 유전율이 1.5로서 구리배선용 절연막으로 유용하다.

<34> 이와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

<35> 실시예 1: 폴리메틸실세스퀴옥산 공중합체의 제조

<36> 메틸트리메톡시실란[CH₃Si(OCH₃)₃]이 용해된 메틸이소부틸케톤(MIBK) 용액에 HCl 용액 및 증류수를 주입하고 α, ω-비스트리메톡시실릴에탄 [(CH₃O)₃Si-CH₂-CH₂-Si(OCH₃)₃, BTMSE]을 첨가한 다음 반응을 진행시킨 후 용매 및 HCl 축매를 제거함으로써, BTMSE 함량 10 mol%, Mw 2426, Mn 2,700, Si-OH/Si 원자비= 27%인 폴리메틸실세스퀴옥산 2원 공중합체를 제조하였다.

<37> 실시예 2: 나노기공을 함유한 초저유전 박막의 제조

<38> 매트릭스 성분로서 폴리메틸실세스퀴옥산(MSSQ) 단일 중합체, 메틸트리메톡시실란과 α, ω-비스트리메톡시실릴에탄의 2원 공중합체(BTESE 10%), 또는 메틸트리메톡시실란과 α, ω-비스트리메톡시실릴에탄의 2원 공중합체(BTESE 25%)를 사용하고, 템플레이트로서 트리아세틸-β-사이클로덱스트린 나노입자(TABCD)를 각각 사용하여, 초저유전 박막을 제조하였다.

<39> 그 제조과정은 구체적으로, 먼저 매트릭스 성분 및 템플레이트를 각각 DMF 유기용매에 녹인 후, 다음 표 1에 나타난 조성비로 혼합하여 유기-무기 혼합용액을 제조하였다. 폴리

테트라플루오르(PTFE) 실린지 필터(0.2 μm)로 통과시켜 실리콘웨이퍼 위에, 상기 유기-무기 혼합용액을 몇 방울 떨어뜨린 후, 3500 rpm 속도로 50초 동안 스핀코팅을 하여 박막을 제조하였다. 이렇게 제조된 박막은 온도를 250 $^{\circ}\text{C}$ 까지 증가시켜 용매제거 및 무기 매트릭스의 축합반응을 유도한 후, 다시 430 $^{\circ}\text{C}$ 에서 한 시간 동안 열처리를 하여 최종적으로 나노기공을 함유한 초저유전 박막을 제조하였다. 경화반응 및 유기물질 제거는 질소분위기 하에서 실시하였으며, 승온 및 하강속도는 각각 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하였다.

<40> 상기와 같은 방법으로 제조된 각각의 박막은 다음의 실험예의 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과는 다음 표 1에 각각 나타내었다.

<41> 실험예 1: 박막의 굴절률, 두께, 공극율, 유전율의 측정

<42> 상기 실시예 2에서 제조된 박막의 굴절률 및 두께는 엘립소미터(ellipsometer, L166C, Gaertner Scientific Corp.)를 이용하여 632.8 nm 파장에서 측정하였다.

<43> 박막의 공극율은 다음 수학적 식 1로 표시되는 로렌츠-로렌츠 식(Lorentz-Lorentz equation)을 이용하여 계산하였다.

<44>
$$\frac{n_s-1}{n_s+2} = (1-p)\frac{n_r-1}{n_r+2}$$

【수학적 식 1】

<45> 상기 수학적 식 1에서, n_s 또는 n_r 은 각각 다공성 또는 비다공성 필름의 굴절률(refractive indices)을 나타내고, p 는 다공도(Porosity)를 나타낸다.

<46> 박막의 유전율 측정은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 전도도가 매우 높은 실리콘웨이퍼(0.008 $\Omega\cdot\text{m}$)를 하부전극으로 사용하고, 그 위에 상기 실시예 2에서 제조된 초저유전

박막을, 그리고 그 위에 지름이 약 1 mm인 알루미늄 전극을 다시 진공 증착하여 상부전극을 제조하였다. 이렇게 준비된 시편은 HP 4194A 임피던스 분석기(impedence analyzer)를 이용하여 1 MHz에서 정전용량을 측정한 후, 이미 알고 있는 박막두께 및 전극면적을 고려하여 유전율을 계산하였다. 또한 이론적인 유전율은 다음 수학적 식 2로 표시되는 Maxwell-Garnett 식을 이용하여 계산하였다.

<47>
$$\frac{k_s-1}{k_s+2} = (1-p) \frac{k_r-1}{k_r+2}$$

【수학적 식 2】

<48> 상기 수학적 식 2에서, k_s 또는 k_r 은 각각 다공성 또는 비다공성 필름의 유전체 상수(dielectric constants)를 나타내고, p 는 다공도(Porosity)를 나타낸다.

<49> 【표 1】

매트릭스 성분	아세틸사이클로 텍스트린 (부피%)	두께 (Å)	굴절률	공극율 (%)	유전체 상수(k)	
					기대치	측정치
폴리메틸실세스퀴 옥산 (MSSQ)	0	2998	1.371	0	2.7	2.7
	10	3011	1.337	10.1	2.41	2.43
	20	2932	1.290	20.2	2.16	2.19
	30	2869	1.259	28.3	1.98	1.95
	40	2817	1.209	41.3	1.74	1.71
폴리메틸실세스퀴 옥산 2원 공중합 체 (BTMSE 10%)	0	2918	1.402	0	2.87	2.87
	10	2888	1.362	9.1	2.60	2.62
	20	2845	1.310	20.7	2.29	2.31
	30	2806	1.284	26.3	2.14	2.17
	40	2778	1.230	39.2	1.87	1.89
	50	2746	1.180	50.2	1.64	1.66
폴리메틸실세스퀴 옥산 2원 공중합 체 (BTESE 25%)	60	2523	1.150	59.2	1.52	1.55
	0	2723	1.373	0	3.0	
	10	2569	1.345	7.1	2.74	
	20	2817	1.315	14.2	2.50	
	30	2442	1.282	20.2	2.28	
	40	2325	1.206	40.6	1.86	
BTMSE: α , ω -비스트리에톡시실릴에탄						

<50> 실험예 2 : 템플레이트에 따른 공극율 및 유전특성 비교

<51> 본 발명의 초저유전 박막과, 한국특허공개 제2002-75720호에 공지되어 있는 초저유전 박막을 제조함에 있어, 템플레이트의 함량 변화에 따른 공극율과 유전특성 변화를 측정하여 도 1로서 나타내었다.

<52> 본 발명의 초저유전 박막은, 폴리메틸실세스퀴옥산 2원 공중합체(실시예 1, BTMSE 10% 함유)에 템플레이트로서 트리아세틸- β -사이클로덱스트린 나노입자(TABCD)를 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 부피%로 함유량을 변화시켜 제조한 박막이다. 비교예로서 제시되는 초저유전 도막은, 사이클릭실세스퀴옥산(CSSQ)에 템플레이트로서 헵타키스(2,3,6-트리-*O*-메틸)- β -사이클로덱스트린 [tCD]을 0, 10, 20, 30, 40, 50 부피%로 함유량을 변화시켜 제조한 박막이다.

<53> 도 1의 결과에 의하면, 템플레이트의 함량이 30 부피%를 초과하여 과량 함유되면서부터, 공극율과 유전율에서 현저한 차이를 나타냄을 확인할 수 있다.

【발명의 효과】

<54> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 초저유전막은 매트릭스 성분으로 사용되는 폴리알킬실세스퀴옥산 전구체 또는 이의 공중합체와의 우수한 상용성을 갖는 아세틸사이클로덱스트린 나노입자의 선택 사용으로 인하여 공극율 및 유전율 특성이 매우 우수함과 동시에 생성된 기공의 크기가 작고 닫힌 기공구조를 형성하기 때문에 구리배선용 층간 절연막으로서 유용하다.

<55> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

유기 또는 무기 매트릭스와 시클로텍스트린계 기공형성용 템플레이트를 사용하여 제조된 초저유전 절연막에 있어서,

상기 매트릭스로서 폴리알킬실세스퀴옥산 전구체 또는 이의 공중합체 40 ~ 70 부피%와, 상기 템플레이트로서 아세틸사이클로텍스트린 나노입자 30 ~ 60 부피%가 유기용매에 용해되어 있는 유기-무기 혼합용액을 코팅하여 제조된 것임을 특징으로 하는 초저유전 절연막.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리알킬실세스퀴옥산 공중합체는 알킬트리알콕시실란과 α, ω -비스트리알콕시실릴알칸의 공중합체인 것을 특징으로 하는 구리배선용 초저유전 절연막.

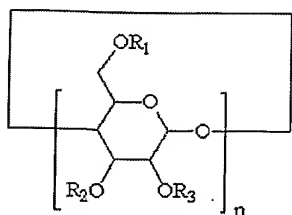
【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 폴리알킬실세스퀴옥산 공중합체는 메틸트리메톡시실란과 α, ω -비스트리메톡시실릴에탄 공중합체, 또는 메틸트리메톡시실란과 α, ω -비스트리에톡시실릴에탄 공중합체인 것을 특징으로 하는 구리배선용 초저유전 절연막.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 아세틸사이클로텍스트린은 다음 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 구리배선용 초저유전 절연막 :

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, n 은 6 내지 8의 정수이고; R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 수소원자 또는 아세틸기이고, R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 하나가 아세틸기이다.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서, 상기 아세틸사이클로덱스트린은 트리아세틸- α -사이클로덱스트린, 트리아세틸- β -사이클로덱스트린, 트리아세틸- γ -사이클로덱스트린, 디아세틸- α -사이클로덱스트린, 디아세틸- β -사이클로덱스트린, 디아세틸- γ -사이클로덱스트린, 모노아세틸- α -사이클로덱스트린, 모노아세틸- β -사이클로덱스트린 및 모노아세틸- γ -사이클로덱스트린 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 구리배선용 초저유전 절연막.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 유기용매는 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아크릴아마이드(DMA) 및 디메틸설폭사이드(DMSO) 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 구리배선용 초저유전 절연막.

【청구항 7】

제 1 항 내지 제 6 항 중에서 선택된 어느 한 항에 있어서, 최대 공극율이 60%이고, 최소 유전율이 1.5인 것을 특징으로 하는 구리배선용 초저유전 절연막.

【도면】

【도 1】

